

Arsen

Nukleophiler Angriff am Pentaarsaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ – Der Weg zu größeren Polyarsenid-Liganden

Stephan Reichl, Christoph Riesinger, und Manfred Scheer*

Professor Lutz Gade zum 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract: Durch die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit Hauptgruppenelement-Nukleophilen werden einzigartige funktionalisierte Produkte mit η^4 -koordinierten Polyarsenid- (As_n) -Einheiten ($n = 5, 6, 20$) erhalten. Mit kohlenstoffbasierten Nukleophilen wie beispielsweise MeLi oder KBn ($\text{Bn} = \text{CH}_2\text{Ph}$) sind die anionischen organo-substituierten Polyarsenidkomplexe $[\text{Li}(2.2.2\text{-Kryptand})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{Me})]$ (**1a**) und $[\text{K}(2.2.2\text{-Kryptand})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5(\text{CH}_2\text{Ph}))]$ (**1b**) zugänglich. Die Verwendung von KAsPh_2 führt zu einer selektiven und kontrollierten Erweiterung der As_5 -Einheit und unter Bildung der monoanionischen Verbindung $[\text{K}(2.2.2\text{-Kryptand})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_6\text{Ph}_2)]$ (**2**). Wird **I** mit $[\text{M}]\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li} \cdot \text{THF}$; K) zur Reaktion gebracht, kommt es zur Bildung der größten bekannten anionischen Polyarsenid-Einheit in $[\text{M}'(2.2.2\text{-Kryptand})]_2\text{-}[(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\mu_5\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-As}_{20})]$ (**3**) ($\text{M}' = \text{Li}$ (**3a**), K (**3b**)).

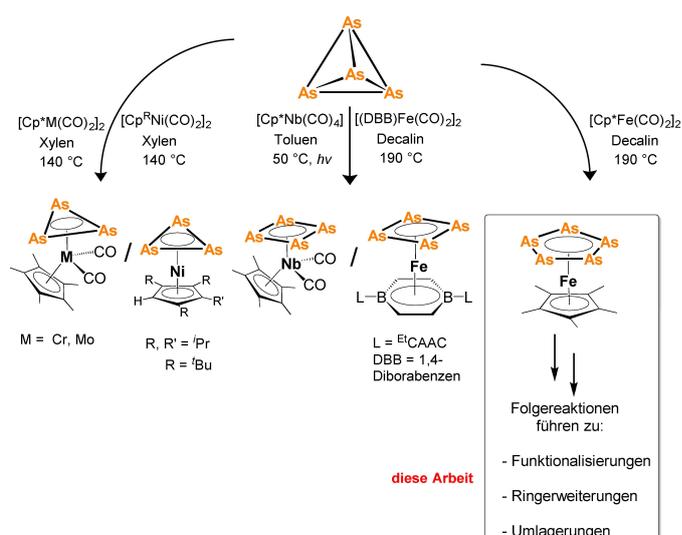
Einleitung

Bildung und Handhabung von gelbem Arsen (As_4) sind aufgrund von dessen extremer Licht- und Luftempfindlichkeit kaum möglich.^[1a,b] Eine Möglichkeit metastabiles As_4 zu handhaben, ist dessen Umsetzung mit Carbonyl-haltigen Komplexen unter photolytischen oder thermolytischen Bedingungen unter Bildung von Polyarsenid-Übergangsmetallkomplexen.^[1a] Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit einer frisch präparierten Lösung von As_4 in Decalin bei 190°C für 1.5 Stunden ergibt $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**).^[1,2] Im Gegensatz zu gelbem Arsen ist der Komplex **I** licht- und luftstabil.^[2]

[*] Dr. S. Reichl, C. Riesinger, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: <https://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer>

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Pentaarsaferrocen **I** ist mit Ferrocen isostrukturell und besitzt mit seinem *cyclo*- As_5 -Liganden echten Seltenheitswert als einer der sehr seltenen endständig koordinierten Polyarsenid-Ligandkomplexe (Schema 1).^[1,3] Neben den Donor-Möglichkeiten der As-Atome am *cyclo*- As_5 -Ring zeigen DFT-Rechnungen, dass das LUMO von **I** hauptsächlich auf den As-Atomen des *cyclo*- As_5 -Liganden lokalisiert ist, was auf eine potentiell inverse Reaktivität als Elektronen-Akzeptor hindeutet.^[4] Tatsächlich würde dies eine Nachahmung der Reaktivität von freiem As_4 darstellen, welches, genau wie P_4 , durch Nukleophile umwandelbar ist und **I** zu einem idealen Ausgangsstoff machen würde, um die Verwendung des sehr schwierig zu handhabenden As_4 zu umgehen.^[5] Im Laufe der Jahre wurden verschiedene As_n -Ligandkomplexe publiziert, die Liganden mit bis zu 18 Arsenatomen enthalten.^[3,6,7] Präparative Zugänge zu arsenreichen Verbindungen wurden jedoch im Vergleich zu solchen zu Polyphosphorliganden sehr viel weniger untersucht. Insbesondere die Synthese von anionischen Organo-Polyarsenid-Produkten ist hochinteressant und sehr herausfordernd, da sie Ausgangsstoffe für weitere Funktionalisierungen darstellen. Während bereits über eine große Anzahl von Polyarsenid-Ligandkomplexen berichtet wurde,^[1a,c] wurde so gut wie keine Folgereaktivität publiziert. Daher stellt **I** aufgrund seiner guten Zugänglichkeit ein geeignete Aus-



Scheme 1. Komplexe mit einem planaren Enddeck-*cyclo*- As_n -Liganden.

gangsverbindung mit Blick auf weiterführende Untersuchungen in die beschriebenen Richtungen dar.

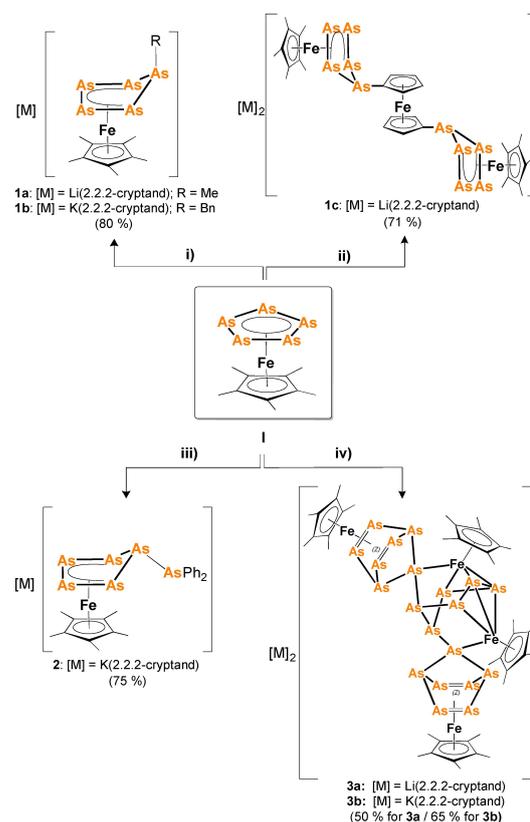
2016 beschrieben *P. W. Roesky et al.* die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) gegenüber $[\text{L}_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ ($\text{L} = (2,6\text{-Diisopropylphenyl-N})_2\text{CH}$) und unsere Gruppe untersuchte die vielseitige Reduktionschemie von **I**.^[7] Letztere zeigt ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von Pentaarsferrocen, im Vergleich mit seinem leichteren Homologen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**II**).^[9] Bemerkenswert ist, dass die ^{31}P NMR-Spektroskopie für **II** ein entscheidendes Werkzeug zur Überwachung seiner Reaktivität ist, was für das Arsenerivat **I** nicht der Fall ist. Daher ist hier die Isolierung von Einkristallen notwendig, um Einblicke in die Struktur der Produkte zu erhalten. Da die Reduktion von **I** nicht sehr selektiv ist und mehrere mono- und dianionische As_5^- -Ligandkomplexe erhalten wurden,^[8] waren wir daran interessiert zu untersuchen, ob durch die Reaktion von **I** mit Nucleophilen, insbesondere mit Kohlenstoff-, aber auch Arsen-basierten, selektiv Produkte erhalten werden können. Mit Blick auf unsere Berichte über die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**II**) gegenüber Hauptgruppenelement-Nucleophilen und über die Isolierung neuartiger funktionalisierter Produkte^[6b] tauchte die Frage auf, ob **I** demselben Schema folgt oder die Möglichkeit zu Ringerweiterungs- und Umlagerungsreaktionen bietet.

Hier berichten wir über die Reaktivität von Pentaarsferrocen **I** mit verschiedenen organo- sowie Arsen-basierten Nucleophilen (KAsPh_2 , $[\text{M}]\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li} \cdot \text{THF}$; K), KAsCO and KAsH_2), die über organo- und/oder labile Substituenten verfügen, um eine Substitution, aber auch eine kontrollierte Erweiterung des Polyarsenidliganden zu bewirken und eine selektive Aggregation zu induzieren, um $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_4\{\mu_4\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\text{As}_{20}\}]^{2-}$ (**3a**, **3b**), den bis dato größten bekannten anionischen Polyarsenid-Ligandkomplex zu erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurde die Reaktion zwischen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**I**) und organo-basierten Nucleophilen untersucht. Die Reaktion von **I** mit MeLi bzw. KBN und einem Äq. von 2.2.2-Kryptand bei -80°C führt zu einem sofortigen Farbwechsel von grün nach braun. Nach der Aufarbeitung können die Komplexe $[\text{Li}(2.2.2\text{-Kryptand})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{Me})]$ (**1a**) bzw. $[\text{K}(2.2.2\text{-Kryptand})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5\text{Bn})]$ (**1b**) in kristallinen Ausbeuten von 80 % bzw. 75 % isoliert werden (Schema 2, i). Erstaunlicherweise war die Verwendung von Kryptand bei niedriger Temperatur ausschlaggebend, da andernfalls keine Kristalle erhalten werden konnten. Dies gilt auch für alle Folgereaktionen, was darauf hindeutet, dass diese selektiver und kontrollierter ablaufen, wenn Kryptand verwendet wird und die Anfangstemperatur bei -80°C liegt. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **1b** zeigen eine neuartige $\eta^4\text{-As}_5\text{R}$ -Einheit, die am Cp^*Fe -Fragment komplexiert ist (**1a**: $\text{R} = \text{Me}$, **1b**: $\text{R} = \text{Bn}$; Abbildung 1). Insbesondere stellen **1a** und **1b** die ersten anionischen organo-substituierten Polyarsenid-Ligandkomplexe dar, die keine weiteren Metallfragmente zur ihrer

Angew. Chem. 2023, 135, e202307696 (2 of 6)



Scheme 2. Die Reaktivität von **I** gegenüber i) MeLi oder KBN + 2.2.2-Kryptand, -80°C bis R.T.; ii) 1,1'-Dilithioferrocen + 2.2.2-Kryptand, -80°C bis R.T.; iii) KAsPh_2 + 2.2.2-Kryptand, -80°C bis R.T.; iv) $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ + 2.2.2-Kryptand, -80°C bis R.T. für **3a**; $\text{KAs}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{KAsCO} + 2.2.2\text{-Kryptand}$ für **3b**, -80°C bis R.T. Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

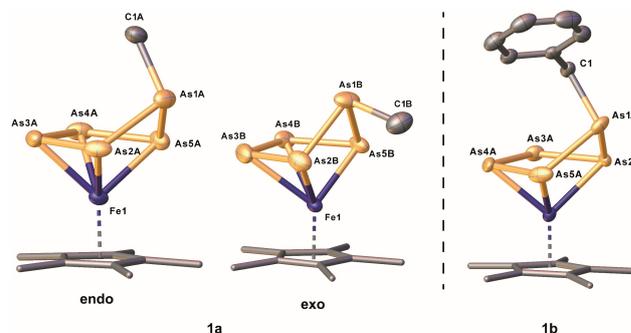


Abbildung 1. Molekülstruktur der Anionen von **1a** (links) und **1b** (rechts) im Festkörper. Cp^* -Liganden sind als Stabmodell gezeichnet. Kationen und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Stabilisierung benötigen.^[8] Der $\eta^4\text{-As}_5\text{R}$ -Ligand weist eine Briefumschlaggeometrie auf, die über vier Arsenatome in der Ebene verfügen, die an das Cp^*Fe -Fragment koordiniert, während sich das Arsenatom, das über den organischen Substituenten verfügt, außerhalb der Ebene befindet. Die $\text{As}\text{-As}$ -Bindungslängen von 2.306(8)–2.401(4) Å sind

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

im Bereich von Einfach- und Doppelbindungen,^[10,11] während die As–C-Abstände (1.970(4) Å für **1a**; 1.994(4) Å für **1b**) mit denen einer Arsen-Kohlenstoff-Einfachbindung korrelieren.^[10] Die entsprechenden Winkel (siehe Tabellen S4 und S6) weisen auf eine nahezu planar-quadratische Geometrie der Arsenatome in der Ebene hin. Im Gegensatz zum analogen Phosphoranion $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{Me})]^{[6]}$ und allen anderen P-basierten Anionen dieses Typs^[6,9] ist die Methylgruppe in **1a** (fehlgeordnet in der Festkörperstruktur) sowohl an einer endo- und einer exo-Position lokalisiert (in Bezug auf den Briefumschlag der $\eta^4\text{-As}_5$ -Einheit). Daher wird **1a** in Form eines isomeren Gemisches in einem Verhältnis von 86:14 (endo:exo, Abbildung 1) erhalten. DFT-Rechnungen belegen die energetische Ähnlichkeit beider Isomere und liefern damit die Erklärung für die Bildung dieses Gemisches, was in krassem Gegensatz zum entsprechendem Phosphoranalogon steht. Folglich sind die Methylgruppen beider Isomere chemisch nicht äquivalent und weisen unterschiedliche Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf (Abbildungen S1 und S8). Weder die Lagerung gelöster Kristalle von **1a** bei Raumtemperatur noch das Erhitzen der Lösung auf 50 °C über drei Stunden hat am Verhältnis der Isomere in Lösung, auch nicht nach vier Tagen, etwas geändert, was einen kinetisch kontrollierten Prozess während der Bildung von **1a** hinsichtlich der endo-/exo-Produkte nahelegt. Darüber hinaus schließt dies ein thermodynamisches Gleichgewicht des Isomeren-Verhältnisses aus, was durch DFT-Rechnungen gestützt wird (*vide infra*). Im Gegensatz dazu wird **1b** ausschließlich als endo-Isomer erhalten, was dem höheren Raumbedarf des Bn-Substituenten zuzuschreiben ist.

Mischt man eine grüne Lösung von **I**, 1,1'-Dilithioferrocen und 2.2.2-Kryptand bei –80 °C, wird eine dunkelgrüne Lösung, die über Nacht eine braun-gelbliche Farbe annimmt, erhalten. Nach Aufarbeitung (siehe Hintergrundinformationen) konnten braune Blöcke des Komplexes **1c** ($[\text{Li}(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$) isoliert werden (Schema 1, ii)). Die XRD-Analyse zeigt die Bildung einer dianionischen Spezies mit zwei mittels einer Ferrocenyl-Einheit verbundenen $\eta^4\text{-As}_5$ -Einheiten an (Abbildung 2). Die As–As-Bindungslängen ähneln denen von Komplex **1a/1b**. Die As–C-Bindungslängen sind 1.951(3) Å (As1–C11)/1.942(3) Å (As6–C16) und weisen auf Arsen-Kohlenstoff-Einfachbindungen hin.^[10]

Aufgrund seiner beiden Eisenfragmente und der verbrückenden Ferrocen-Einheit können für Komplex **1c** interessante elektrochemische Eigenschaften angenommen werden. Daher wurden Cyclo- (CV) und Rechteck-Voltammogramme (SQV) von **1c** in THF aufgezeichnet. Im Einklang mit unseren anfänglichen Annahmen zeigen die CV- und SQV-Voltammogramme von **1c** zwei Oxidationen bei 0.878 V bzw. 1.970 V (s. Abbildung 2 und S23; vs. Fc/Fc^+). Der ersten Oxidation folgt ein Prozess gemäß dem ECE-Muster (Elektronentransfer – chemische Reaktion – Elektronentransfer), der bei –0.814 V (Abbildung 2 unten) die dazugehörige Reduktion aufweist. Dabei sollte beachtet werden, dass sich die zweite (irreversible) Oxidation mittels CV nicht exakt identifizieren lässt, wohl aber mittels SQV (Abbildung S23).

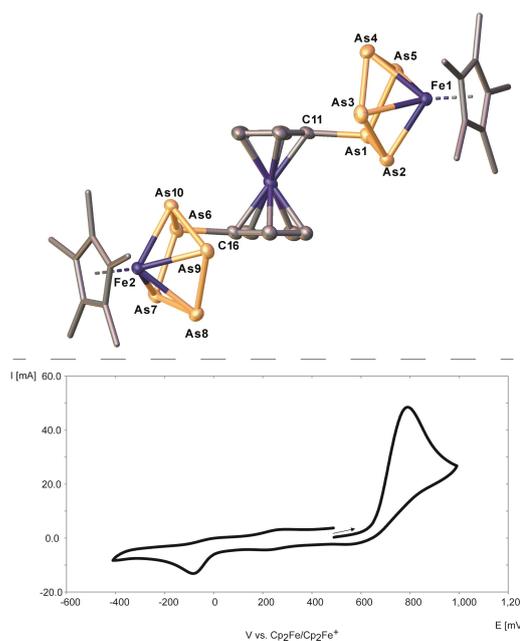


Abbildung 2. Molekülstruktur des Dianions von **1c** im Festkörper (oben; Cp*-Liganden sind in einem Stabmodell dargestellt. Kationen und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt) und das dazugehörige Cyclovoltammogramm (unten) von **1c**.

Frühere Berichte über die vielfältige Reduktionschemie von **I**^[7] verwiesen bereits auf dessen Neigung zur Aggregation, nämlich auf die vergleichsweise unselektive Bildung arsenreicher Polyarsenide, die durch Cp*Fe-Fragmente wie z. B. in $[\text{K}(\text{dme})_3]_2[(\text{Cp}^*\text{Fe})_4\{\mu_4\text{-}\eta^4\text{-}\eta^3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-As}_{18}\}]$ stabilisiert werden als Hauptprodukt, unter Bildung zusätzlicher Produkte.^[7] Im Gegensatz zu den Redoxeeigenschaften von **I**, die zwei quasi-reversible Oxidationen und eine irreversible Reduktion aufweisen,^[7] lassen sich bei Verbindung **1c** zwei irreversible Oxidationen beobachten. Während in **I** eine Reduktion zur Dimerisierung führt,^[7] verhindert der Ferrocen-Linker eine weitere Reduktion von **1c**. Erstaunlicherweise erfolgt in **1c** nach dem Ein-Oxidationsschritt keine Stabilisierung durch den Ferrocen-Linker, sodass nach dieser Oxidation eine Reduktion beobachtet werden kann (gemäß CV).

Zur Realisierung von besser kontrollierten As–As-Aggregationsprozessen wurde **I** mit KAsPh_2 als einem arsenhaltigen Nukleophil zur Reaktion gebracht. Tatsächlich gab diese Reaktion Einkristalle des reinen $[\text{K}(2.2.2\text{-Kryptands})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-As}_6\text{Ph}_2)]$ (**2**) in einer Ausbeute von 75 % (Schema 2, iii)). Das Anion von **2** verfügt über einen ungewöhnlichen $\eta^4\text{-As}_6\text{Ph}_2$ -Liganden (Abbildung 3 und S18), was belegt, dass eine Erweiterung des Polyarsenid-Liganden selektiv möglich ist. Die neugebildete As1–As2-Bindung hat eine Länge von 2.4440(3) Å und entspricht damit einer Arsen-Einfachbindung.^[10] Interessanterweise kristallisiert **2** ausschließlich als exo-Isomer (Abbildung 3), was günstigen Packungseffekten zugeschrieben wird, während DFT-Rechnungen lediglich eine geringe Energiedifferenz zwischen

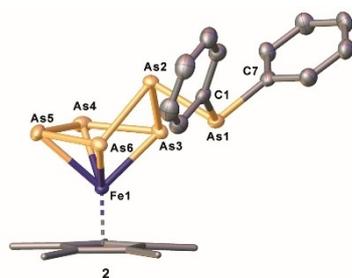


Abbildung 3. Molekülstruktur des Anions von **2** im Festkörper; Cp*-Liganden sind in einem Stabmodell dargestellt. Kationen und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

beiden Isomeren zeigen (*vide infra*). Dies ist von besonderem Interesse, da das endo-Isomer in **1a–c** anscheinend für eine einfache organische Substitution favorisiert wird.

Die endo-/exo-Isomerie in den nukleophil-funktionalisierten Polyarsenid-Derivaten **1** und **2** ist beispiellos für solche *cyclo*-E₅R-Polypnictid-Spezies, insbesondere für E = P. Um Einblick in das interessante Isomerisierungsverhalten von **1** und **2** zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) durchgeführt, um die energetische Beziehung zwischen den endo- und exo-Isomeren dieser Verbindungen zu ergründen.

Das Me-substituierte Derivat **1a** wurde aufgrund seiner Einfachheit exemplarisch ausgewählt, um es mit dem komplexeren, Ph₂As-substituierten Derivat **2** (Abbildung 4) zu vergleichen. Erstaunlicherweise ist die Energiedifferenz zwischen dem endo- und dem exo-Isomer in beiden Fällen

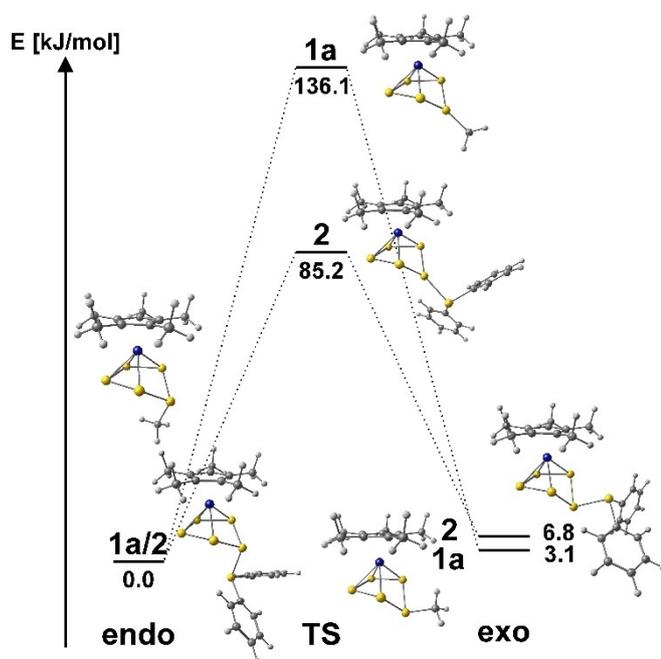


Abbildung 4. Errechnete (B3LYP/def2-TZVP) Energieprofile für die Isomerisierung von **1a** und **2**; die Energien sind in kJ/mol unter oder neben jeder Molekülstruktur angegeben.

marginal (**1a**: 3.1 kJ/mol, **2**: 6.8 kJ/mol). Daher wird in beiden Fällen aus thermodynamischer Hinsicht ein Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren angenommen, allerdings kann ein Isomerengemisch nur im Fall von **1a** experimentell beobachtet werden. Eine Erklärung dafür findet sich in den Übergangszuständen (TS), die die endo- und exo-Isomere von **1a** bzw. **2** verbinden. In beiden Fällen dreht sich der Übergangszustand (TS) effektiv um die Inversion von As1. Der Übergangszustand von **1a** hat eine Energiebarriere von 136.1 kJ/mol und ist damit unter Standardbedingungen nicht zugänglich. Im Gegensatz dazu beträgt die Energie des entsprechenden Übergangszustandes (TS) für **2** lediglich 85.2 kJ/mol, sodass dieser daher sogar bei Raumtemperatur zugänglich ist. Diese Abnahme der Energiebarriere wird dem elektronischen Stabilisierungseffekt des AsPh₂-Substituenten zugeschrieben. Mithin wird die Bildung der Isomere für **1a** höchstwahrscheinlich durch kinetische Kontrolle während der Synthese hervorgerufen, während **2** langsam ins Gleichgewicht gebracht wird und als einziges das exo-Isomer aufgrund von Packungseffekten im Kristall gebildet wird.

Ein anderes interessantes arsenhaltiges Nukleophil ist As(SiMe₃)₂, von dem bekannt ist, dass es als ein As-Synthon durch Abgabe der schwach gebundenen TMS (Trimethylsilyl)-Gruppen reagiert.^[12] Wenn man Komplex **I**, LiAs(SiMe₃)₂·THF und 2.2.2-Kryptand bei –80 °C miteinander zur Reaktion bringt, wird ein Farbwechsel nach braun beobachtet. Nach der Aufarbeitung (siehe Hintergrundinformationen) wurden grün/bräunliche quaderförmige Einkristalle erhalten. Eine XRD-Analyse ergab die Bildung eines neuartigen, durch vier Cp*Fe-Fragmente stabilisierten As₂₀-Ligandkomplexes (Schema 2, iv). Verbindung **3a** ([Li(2.2.2-Kryptand)]₂[(Cp*Fe)₄{μ₄-η⁴:η⁴:η³:η³:η¹:η¹-As₂₀}]⁻) wird in einer Ausbeute von 50% erhalten und repräsentiert den größten molekularen anionischen Polyarsenid-(As_n)-Ligandkomplex (n = 20). Auch wenn es sich formal um ein Tetramerisierungsprodukt von **I** handelt, beinhaltet die Molekülstruktur des Anions von **3a** zwei Norbornadien-ähnliche As₇³⁻-Einheiten und eine *cyclo*-Hexan-ähnliche As₆-Einheit in Stuhlkonfiguration (Abbildung 5). Die As–As-Bindungslängen (Abbildung S11) ähneln denen anderer As_n-Ligandkomplexe.^[6] Die alternierenden As–As-Bindungslängen von 2.3903(7)–2.567(1) Å in der stuhlähnlichen *cyclo*-As₆-Einheit sind im Bereich von Arsen-Einfach- und -Doppelbindungen.^[10,11] Die ¹H- und ¹³C NMR-Spektren von **3a** in THF-d₈ bei R.T. zeigen die Äquivalenz der Cp*-Gruppen (vgl. Abbildungen S5 und S12). Die analoge Kaliumverbindung **3b** ([K(2.2.2-Kryptand)]₂[(Cp*Fe)₄{μ₄-η⁴:η⁴:η³:η³:η¹:η¹-As₂₀}]⁻) wird erhalten, wenn **I** mit KAs(SiMe₃)₃ (Schema 2, iv)) zur Reaktion gebracht wird unter Bildung u. a. von (As{SiMe₃})₂^[13] als Nebenprodukt gemäß den NMR-Ergebnissen (Abbildungen S24 und S25). Darüber hinaus weist ein LIFDI-Massenspektrum der Waschlösung (siehe Hintergrundinformationen) auf die Bildung von [(Cp*Fe)₂(As₅)]⁺, Spuren von **I** und [As₂Si₄C₁₀H₃₃]⁺ hin, wobei Letzteres einem Fragmentierungsprodukt von (As{SiMe₃})₂ zugeordnet werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Aggregationsneigung von Polyarsenid-Ligandkomplexen. Da die erhaltenen Kristalle von **3a/3b** ebenfalls das Aus-

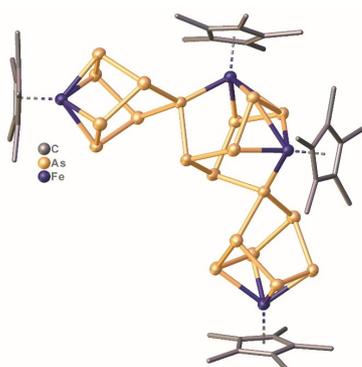


Abbildung 5. Molekülstruktur des Dianions von **3a/3b** im Festkörper. Cp*-Liganden sind in einem Stabmodell dargestellt. Das Kation und die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

gangsmaterial ($[M]As(SiMe_3)_2$; $M=Li$ (**3a**), K (**3b**)) enthalten, wurden 0.5 Äq. des entsprechenden Nucleophils verwendet, um zu untersuchen, einen vollständigen Umsatz von **I** zu erzielen. Tatsächlich führte dies zu einem quantitativen Umsatz und der Bildung der Komplexe **3a/3b** in Ausbeuten von 50% bzw. 42%. Eine bessere Ausbeute von 65% von **3b** lässt sich erzielen, wenn 0.5 Äq. von $KAsCO$ als Nucleophil verwendet wird. Dabei kann die Bildung von grauem Arsen (As_{gr}) beobachtet werden. Es sollte jedoch beachtet werden, dass Kristalle von **3a** kaum löslich und Kristalle von **3b** in THF- d_8 unlöslich sind. Die Verwendung von CD_3CN führt zur Zersetzung von **3**, was durch das Auftreten zusätzlicher Signale im 1H -NMR-Spektrum festgestellt werden konnte, die leider nicht zugeordnet werden konnten (s. Abbildung S6). Daher konnte **3b** nicht in Lösung charakterisiert werden, seine Zusammensetzung konnte aber mittels Elementaranalyse belegt werden (cf. SI).

Interessanterweise scheint das verwendete Arsen-Nucleophil im Endprodukt nicht enthalten zu sein, stattdessen aber aktiviert es Komplex **I**, was zur Aggregation/Tetramerisierung und Abgabe von $(As\{SiMe_3\}_2)^{13}$ bzw. As_{gr} führt. Zum Beweis dieser Annahme wurde **I** mit $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 1.8 THF/NaOCP$ bzw. 2.2.2-Kryptand zur Reaktion gebracht. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dieses Reaktionsgemisches zeigt ausschließlich Spuren des Ausgangsmaterials $NaOCP$. Die Kristalle, die mittels der Reaktion von **I** mit $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 1.8 THF$ erhalten wurden, sind identisch mit Komplex **3a** und sein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum weist keine Signale auf, was darauf hinweist, dass kein P-Atom im Polyarsenid-Gerüst enthalten ist und dass daher eine Aktivierung der As_5 -Einheit von **I**, gefolgt von Umlagerungen und Aggregationen, stattfindet.

Erstaunlicherweise konnte bei der Reaktion von **I** mit $KAsH_2$ in Gegenwart von 2.2.2-Kryptand die Bildung von zwei unterschiedlichen anionischen Polyarsenid-Ligandkomplexen beobachtet werden. In Übereinstimmung mit früheren Reaktionen kann **3b** mittels XRD-Analyse identifiziert werden, zusammen mit $[(K(2.2.2-Kryptand))_2-$

$(Cp^*Fe)_2\{\mu-\eta^2-\eta^2-\eta^2-As_{14}\}]$. Leider zeigen die Kristalle von $[(K(2.2.2-Kryptand))_2(Cp^*Fe)_2\{\mu-\eta^2-\eta^2-\eta^2-As_{14}\}]$ eine starke Verzwilligung. Daher kann ihre Kristallstruktur nicht im Detail diskutiert werden. Allerdings werden ihre Konnektivität und Zusammensetzung eindeutig bestätigt (Abbildung S22), und das gleiche Dianion wurde bereits von unserer Gruppe publiziert (siehe CCDC 1535410).^[7] Da dieser Komplex ebenfalls mittels Reduktion von **I** mit KH erhalten werden kann, kann angenommen werden, dass $KAsH_2$ sowohl als Nucleophil reagiert, und den As_{20} -Ligandkomplex ergibt, als auch als ein Reduktionsreagens gegenüber **I** fungiert, was zur Bildung eines Ligandkomplexes mit einer As_{14} -Einheit führt.

Es stellte sich die Frage, ob die Bildung von **3a/3b** durch Reduktion und nachfolgender Aggregation verursacht wird. Daher wurde $K[CpFe(CO)_2]$ als molekulares, lösliches Reduktionsmittel verwendet. Die Reaktion von **I** mit $K[CpFe(CO)_2]$ und 2.2.2-Kryptand führte nicht zur Bildung von Komplex **3b**. Allerdings wurden gelbe Kristalle von $[K(2.2.2-Kryptand)]_2[(Cp^*Fe)_2\{\mu-\eta^4-\eta^4-As_{10}\}]$ (**4**) nach der Kristallisation aus Acetonitril und Toluol bei $-30^\circ C$ (Gleichung 1) erhalten. Auf einem alternativen Reaktionsweg kann Komplex **4** spektroskopisch rein in einer Ausbeute von 63% erhalten werden, wenn Kaliumgraphit (KC_8) als Reduktionsmittel (Gleichung 1) verwendet wird. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen hinsichtlich der Reduktionschemie von **I**^[7] führt die Kombination von KC_8 und 2.2.2-Kryptand zur hochselektiven Reduktion von **I**.



Gleichung 1. Reaktion von **I** mit $K[CpFe(CO)_2]$ oder KC_8 und 2.2.2-Kryptand beginnend bei $-80^\circ C$ bis R.T. Ausbeute in Klammern.

Über das Anion von **4** wurde bereits berichtet, allerdings mit anderen Nebenprodukten, die nicht voneinander getrennt werden konnten.^[7] Daher stellt diese neue Methode einen selektiveren Weg zur einfachen Isolierung von reinem **4** dar. Es sollte allerdings beachtet werden, dass ein Überschuss von KC_8 nicht zur Bildung des Dianions $[Cp^*Fe(\eta^4-As_5)]^{2-}$ führt, wie es für das Phosphoranalogon bekannt ist.^[9]

Zusammenfassung

Ein selektiver Weg zur Funktionalisierung des Polyarsenid-Liganden in **I** mittels organo-basierter Nucleophile wie z. B. **Me** (**1a**) und **Bn** (**1b**), der zu neuartigen As_5R -Einheiten führt, wurde präsentiert. Durch die Verwendung von $KAsPh_2$ kann die As_5 -Einheit kontrolliert erweitert und die As_5AsPh_2 -Entität in **2** erhalten werden (Schema 2). Die bisher nicht beobachtete Neigung zur Bildung von sowohl endo- als auch exo-funktionalisierten Isomeren (bezüglich des abgewinkelten As_5 -Rings) wurde rechnerisch ausgearbeitet. Darüber hinaus war es möglich, zwei Arsen-Ligand-

komplexe mit einer Ferrocenyl-Einheit (**1c**) zu einer Verbindung mit interessanten elektrochemischen Eigenschaften zu verknüpfen. Erstaunlicherweise löst die Reaktion von **I** mit Arsen-basierten Nucleophilen, die über labile Substituenten wie z.B. SiMe₃- oder CO-Gruppen verfügen, die Aggregation von Komplex **I** zu einem formalem Tetramer aus und führt zur selektiven Bildung des bis dato größten anionischen molekularen As_n-Ligandkomplexes [(Cp*Fe)₄{μ₄-η⁴:η⁴:η³:η³:η¹:η¹-As₂₀}]²⁻ (**3a**, **3b**), der neuartige As₂₀-Dianionen enthält. Weiterhin wurde eine selektive Reduktion von **I** gefunden, wenn KC₈ und 2.2.2-Kryptand verwendet wurden, unter Bildung des dianionischen [(Cp*Fe)₂{μ-η²:η²:η²:η²-As₁₀}]²⁻. Daher führt die Reduktion von **I** unter Bildung einer As-As-Bindung zur As₁₀-haltigen dianionischen Spezies **4**, während die Reaktion von **I** mit speziellen Nucleophilen, unter mutmaßlicher Mitwirkung von kovalenten Wechselwirkungen, zu einem komplexeren Aktivierungs-, Umlagerungs- und Aggregationsprozess führt, unter Bildung einer As₂₀-Einheit, die von Cp*Fe-Einheiten in **3** stabilisiert werden. Aktuelle Untersuchungen fokussieren auf die selektive Reduktion von **I** zu einer möglichen [Cp*Fe(η⁴-As₅)]²⁻-Spezies und die Aufklärung des Aggregationsprozesses zur Bildung von **3**, was zu einem noch besseren Verständnis ihrer komplexen Reaktivität beitragen wird. In jedem Fall wurde jedoch gezeigt, dass **I** ein geeignetes Ausgangsmaterial für die selektive Darstellung neuartiger Polyarsenidverbindungen darstellt. Nachdem dieses bisher ein Schattendasein gefristet hat, kann es nunmehr als alternative As_n-Quelle in der Koordinationschemie Verwendung finden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft im Projekt Sche 384/38-3 gefördert. SR und CR bedanken sich bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ihre Promotionsstipendien. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Eisen · Funktionalisierung · Nucleophile · Polyarsenideinheiten · Arsen

- [1] a) M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8406–8434; b) A. E. Seitz, F. Hippauf, W. Kremer, S. Kaskel, M. Scheer, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 361; c) W. Zhang, H. W. T. Morgan, C. Shu, J. E. McGrady, Z. Sun, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4421–4427.
- [2] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24.
- [3] a) O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 3–6; b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86; c) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 438; d) O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661–2665; e) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; f) M. Dietz, M. Arrow-smith, S. Reichl, L. I. Lugo-Fuentes, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Scheer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206840.
- [4] H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [5] a) M. Haimerl, C. Schwarzmaier, C. Riesinger, A. Y. Timoshkin, M. Melaimi, G. Bertrand, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300280; b) A. E. Seitz, M. Eckhardt, S. S. Sen, A. Erlebach, V. Peresyphkina, H. W. Roesky, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6655–6659.
- [6] a) E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 7643–7646; b) S. Reichl, E. Mädl, F. Riedlberger, M. Piesch, G. Balázs, M. Seidl, M. Scheer, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5774.
- [7] M. Schmidt, D. Konieczny, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, G. Balázs, M. Bodensteiner, F. Riedlberger, H. Krauss, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7307–7311.
- [8] C. Schoo, S. Bestgen, M. Schmidt, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13217–13220.
- [9] M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2972–2976.
- [10] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [11] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [12] R. L. Wells, M. F. Self, J. D. Johansen, J. A. Laske, S. R. Aubuchon, L. J. Jones, A. H. Cowley, S. Kamepalli, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 150–158.
- [13] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113–129.

Manuskript erhalten: 1. Juni 2023
Akzeptierte Fassung online: 5. Juli 2023
Endgültige Fassung online: 28. Juli 2023